3. 洗浄力試験法に関する研究

小 林 正 雄*

Masao KOBAYASHI

1. ま え が き

洗浄対象たとえば家庭での一般下着、衣服、諸用品など工業的には原毛、諸工程中の繊維織物、金属、交通機関の各種車体、機械器具などによつて、洗浄力試験法も異なるわけである。われわれは家庭で洗たくに使用する洗浄剤の洗浄力を適正に評価する方法を確立することを目的とし、量的にもヒン度からも最も多く洗たくの対象となるモメン布をまずとり上げて昭和 27 年以来現在に至るまで検討を続けている。

この小文は現在までに得られた結果の中間報告的意味合いのものである。データは遺憾ながら紙数の関係からほとんど示すことができないことをお断りしておく。

2. 洗浄力試験法

洗浄機構については現在までに多くの意見が発表され、これらの意見をまとめたものもあるが、一般に承認される完全なものはない。

洗浄作用を界面化学的にみると布/污垢の界面を布/水の界面に置き換えることである。これを模式的に表わすと (1) 布/污垢をぬらし洗浄剤水溶液が布や污垢の内部に浸透し、これを膨潤させる。(2) 両者の膨潤力の差および布や油脂質に包まれている污垢の表面に配向した洗浄剤の電気的反発力によつて、布と污垢を分離し布/污垢の界面を布/水溶液の界面にする。さらに洗浄剤の役目は膨潤した污垢を破壊細分、油脂質を溶解、乳化、固体質を溶解、分散させ、分離した污垢の布に再吸着するのを防止するにある、と一応考えられる。したがつて洗浄力は界面張力、湿潤力、浸透力、乳化力、可溶力、再吸着防止力などの総合された力と見られるが、いずれがどのくらい影響しているかということとはわからない。最近これらの影響を解明しようという試みもある¹⁾。洗浄剤の洗浄力を評価しようという試みは古くは 1911 年頃からいろいろ行われている^{2), 3)}がこれを大別すると、

(1) 洗浄剤水溶液中に汚染物または汚染物質を入れて洗浄力に関連する諸性能を測定しこれから洗浄力を判定する方法

(2) 人工汚染布を洗浄し洗浄力を判定する方法に分けることができよう。しかし洗浄作用に寄与する洗浄剤の諸性能は二、三に止まらず、その程度も機構も今日に至るまで明らかではないので (1) によつては早急の

解決はなかなか困難であらう。

(2) の方法は大きな要素として、

(A) 人工汚染布 (B) 洗浄方式 (C) 判定方式がある。(A) については本号に矢部教授が述べられている。(B) については試験機を用いる方法と用いない方法があるが、後者は比較的多数の実験を行うのに均一な条件で洗浄するのはなかなか困難かつ繁雑であり、再現性にも難点が多いので今はほとんど使用されていない。前者についてはすでに本誌に紹介されている²⁾、文献⁴⁾もあるから説明の重複を避けたい。現在最も広く使用されているのはアトラス社の ランドロメーターで、これは AATCC の標準となつている。わが国にも数台輸入されている。国産機も数社から市販されているがすべてアトラス型のものである。洗浄力試験法委員会発足の前から矢部教授は簡易試験機の試作研究を行つてよい成績をおさめているが、このものもアトラス型である。

(C) の判定方法については写真判定を含む肉眼判定^{5), 6), 7), 8)}を除くと、洗浄前後の汚染布の重量差から判定する方法、洗滌後の液の濁り度から判定する方法、反射率を用いて判定する方法、放射性物質を用いガイガーカウンターで判定する方法の4種が主たるもので、これらは、児玉、村上が紹介している²⁾。ただ最後の方法は最近ではトレーサー法によつて洗浄前後の布のカウントの差、洗浄後の液のカウントなどを利用するようになっている²⁴⁾。取り扱いに十分注意すれば将来性が期待されるものである。

しかし現在最も一般的に使われている方法は第3番目の反射率を用いる方法で、反射率測定は表面反射の影響を除いた光電式反射率計によるのが普通である。市販品としては Photo volt 型か Hunter 型が多く、前者はわが国にも数台輸入されている。国産品としては何種か試作されているようであるが、矢部教授の指導で数社から発表されているものが最もよく、米国品に比して誤差が少なく、しかも価格が安い。このほか分光光度計、比色計⁹⁾なども注意すれば使用可能のようである。

洗浄力試験法委員会の成立当時国内における洗浄力試験法は、大勢として人工汚染布を用いる方式であつたが、洗浄方法、結果の判定法は相当まちまちであつた¹⁰⁾。そこでわれわれは研究討論の共通の場を得ることを主目的とし、最大公約数的共通条件で第1回合同実験を実施し、この結果と米国での状況を参考として、ひとまず人工汚染布、ランドロメーター、反射率計を用いる方法をとる、当面この方式を検討して標準化まで進めるこ

* 日本油脂株式会社(千代田区丸の内2の3東京ビル)

とにした。しかしこの方法を取り上げた理由は、この方法が最良であるかどうかは判らないが、これを他の方法と比較検討していたのではいつ解決できるのか見当もつかないし、米国の大勢はこの方式になり、合同実験の結果からも二、三の委員の経験からも、ある程度良さが判ったからである。その主たる良さは比較的均一の条件で多数の実験ができ、操作も効果の数量化も容易であり、洗たくとの並行性も再現性もよさそうな予想が得られていた点である。

研究方針としては實際を主とし当面理論の追求を行わないこととした。理論の確立は望ましいが、これは一朝一夕にしてできるものではなく、また相当の年月をかけてもいつ完成するかその見通しも立たない。深い理論の裏付けはなくとも実際によく合う洗浄力試験法の確立はできると考えたからである。

3. 委員会の試験法の概要

この方法は文献、委員の経験、合同実験に基づいて決定したものであるが、未だ完全なものではない。

3.1 洗浄条件

ランドロメーター型試験機*を使用する。

回転数：試験機の設計による特有の回転数（可変のものもある）によるが一般に 42 ± 1 rpm

球：一般に鋼球とゴム球がある。大きさ重量もそれぞれ試験機によつて決まっている。質と球数は試験機によつて最適条件があるので規定しないが、アトラス社のランドロメーターの場合は $3/8$ " ゴム球では 20 個、 $1/4$ " 鋼球では 10 個が適当である。

洗浄液量と濃度：洗浄ビンの容量は一般に 450 cc 内外であるが洗浄液量はこの場合 100 cc、濃度は指定がない場合無水物換算 0.25% とする。

使用水：水道水または蒸留水（区別は明記する）

洗浄温度：指定がない限り $40 \pm 1^\circ\text{C}$

標準汚染布：所定温度の洗浄液と球の入った洗浄ビンにランダムに 1 枚ずつ入れる。

洗浄時間：連続 30 min 1 回洗浄

カタヨリが入らないようランダムにできる操作はすべてランダムに行う。洗浄液を少量作ると測定しようとすると洗浄剤をよく代表することが困難となるから、少なくとも数回以上作ることが望ましい。

3.2 すすぎ条件

30 min の洗浄が終了したらランドロメーターにより引続き洗浄剤液の代りに温水を用い 10 min すすぎ、さらに温水を新たにし 10 min すすぎ、その他の条件は洗浄試験条件と同じ。

3.3 反射率測定条件

すすぎの終了した洗浄布は清浄な室内に直射日光を避

けて洗たく挟みでつるし、シワを延ばして一昼夜放置して風乾する。反射率は測定布と同程度の反射率を有する布 2 枚以上を台紙とし、この上に測定布を 2 枚折りにして重ね、反射率計、分光光度計、比色計など*を用いて測定する。測定値は表裏 2 カ所計 4 カ所の平均値をとり、酸化マグネシウム白板の反射率 100 に対する値で表示する。操作はランダムイズできるところはすべてランダムイズし、カタヨリの起らぬよう、また偶然誤差は分離できるよう、十分配慮することは全般に共通する問題である。

3.4 洗浄効率の算出

洗浄効率 η は次式から算出する。

$$\eta = \frac{R_w - R_s}{R_0 - R_s} \times 100 \quad (1)$$

R_0 : 汚染前の白布の反射率（酸化マグネシウム 100 に対する値）

R_s : 汚染布の反射率 (")

R_w : 洗浄後の汚染布の反射率 (")

われわれの標準汚染布を用いた場合は R_0, R_w はそれぞれ規格の誤差範囲内で一致しているから、

$$\eta = k_1 R_w + k_2 \quad (2)$$

$R_0 = 80, R_s = 30$ とすれば $k_1 = 2, k_2 = -60$ となるから、

$$\eta = 2 R_w - 60 \quad (3)$$

したがって (3) 式から求めてもよい。また比較値ならば (2) 式からもわかるように洗浄布の反射率そのままでも使用することができる。

3.5 その他

この試験は現在まで他の物理や化学の実験に比して誤差が大きく、平均値だけから結論を下すと誤断する危険が大きいため誤差を考慮し、推計学的手法を援用して結果を判断するのがよい。このため測定を行うに当つては、あらかじめ推計学的手法で計画を立てこれにしたがつて実験測定することが望ましい。

4. 試験結果に影響する条件の調整

4.1 試験結果に影響するおもな因子

試験結果に影響するおもな因子はつぎのようなものである。

(1) 洗浄剤

- a) 種類
- b) 濃度

(2) 水の性質

(3) 人工汚染布

- a) 布の性質（糸質、織り方、処理法、大きさ、形状など）
- b) 汚垢成分

* 表-12 参照

* 5.2 参照 反射率計以外は誤差が多いようである。

- c) 汚染方法と条件
- d) 保存条件と期間
- (4) 洗浄試験機
 - a) 構造（洗浄方式は決っているので、主として機械的エネルギーの与え方、均済性に関連する回転半径、洗浄ピン、球の材質、大きさ、形、回転速度など）
 - b) 運転条件（回転数、温度、洗浄時間、回数、浴量、浴比、球の質、大きさ、数など）
- (5) 後処理条件
 - a) すすぎの条件
 - b) 洗浄布の乾燥条件
- (6) 反射率測定機
 - a) 種別
 - b) 測定条件
- (7) 環境条件

4.2 試験法に要求される性質

洗浄力試験法に要求される重要な性質はつぎのようなものである。

(1) 実際に家庭で洗たくした際に得られる効果と等しい効果を得られるのが最もよいのであるが、洗たく効果といつてもヨゴレの種類や程度、また洗たくの各条件などによつて効果は異なってくるから、これと等しい効果を要求することは無理であるし実際的でない。しかし少なくとも数多くのヨゴレ物を洗たくした場合、この平均的效果と並行する結果は得られなければならないことは当然であろう。すなわち正確さが必要である。

(2) 人を変えても、日を変えても、試験機を変えても、規定条件で試験するならば、得られる試験結果は誤差の範囲内で一致しなければならない。すなわち再現性のよいことが必要である。

(3) 誤差が大きいと数多くの実験を行わなければ一般に所要の結論を出し難くなるから、なるべく誤差の小さいこと、すなわち精度の高いことが望まれる。

(4) 装置の価格が手頃で、操作は簡単、しかも多数の試料が同時に試験でき、また他の試験条件とも容易に比較できる経済性も要求される。

4.3 調整する条件

試験結果に影響する因子を試験法に要求される性質になるべく合うように調整するのであるが、洗浄方式や操作の制限から調整しうる範囲も狭くなってくる。このうち最も重要な因子は人工汚染布で、この適否が試験法の死命を制すると考えたので、委員会でも今まで過半の力をさいてこの調整を検討してきた。これについては矢部教授が執筆しているので省略し、4.2 に述べた試験法に要求される性質に関連し、4.1 に述べた試験結果に影響を及ぼす因子の(4)以降の問題のうち委員会で検討した結果の概要を述べる。

5. 反射率測定法に関する問題

5.1 肉眼判定と反射率法判定の並行性

洗浄効率を汚垢除去率と考へて、(1)式を用いる方法では反射率は繊維上の汚垢量に比例すると考へているのであるが、すでに多数の研究者^{(11), (12), (13), (14), (15)}によつて指摘されているように、反射率は一般には汚垢量に比例しない。汚垢の状体や量のいかんに関せず(1)式が成立すると考へるのは無理であつて、ある限定された範囲内で近似的に成立すると見なせるだけであらう。

反射率と汚垢量の関係を 図-1⁽¹⁵⁾ に示す、

この関係はわれわれとして追試確認してはいない。反射率と汚垢量との関係は単に汚垢量のみでなく、その質、表面粒子の状態などによつても異なると思うが、この図-1の関係を認めるならば汚垢量の少ない場合、汚垢量の多い場合にはもちろん方向係数は違ふけれどもほぼ直線関係が成立する。つぎにマンセル明度と反射率との関係を図-2⁽¹⁵⁾に示す。

これからみると反射率約15～80の場合にはマンセル明度5～9で反射率は肉

図-1 反射率と汚垢量の関係

図-2 反射率とマンセル明度との関係
 並行するが、反射率の低い場合はよい並行性はなく肉眼の感度がすぐれている。実際、洗たくの対象となる白地のよごれ物の場合⁽¹⁶⁾、汚垢が一面に真黒について反射率がきわめて低いという例はほとんどなく、相当よごれていても反射率としては相当高いという程度のヨゴレであるのが実状であるから、洗たくを対象とする限り反射率は肉眼の黒白の感じと並行するとみることができる。したがつて（汚垢除去率ということでなしに）どのくら

い白くきれいになつたかということを調べるのに (1) 式を用いても差支えないと思う。このことは第 4 回合同実験の結果からもうかがえる¹⁶⁾。

ただしケイ光漂白剤が入っている洗浄剤の場合は、現在の反射測定法そのままでは白光のもとにおける肉眼の感じとはかなり異なることもある。この点に関しては未だ委員会として手をつけていないが解決に特にむずかしい点はないであろう。

図-3 肉眼判定と洗たく効率の関係

備考：実験機関ごとに平均値に近い数を引き洗たく効率のみは、さらに 1/10 をかけてある。
各点は 4~5 枚の浄布の合計値である。

肉眼判定と洗たく効率はきわめて関係が深く（相関係数 0.7, 自由度 50）回帰分析の結果からその関係は直線的と判断される。

表-1 (回帰) 分散分析表¹⁶⁾

要 因	SS	DF	MS	
回帰に基づく	176	1	176	**
回 帰 か ら	63	10	6.3	
級 間	239	11		
級 内	152	40	3.8	

なお反射率測定は有色物質のみの判定で色のきわめて薄い油脂質の除去の判定にはならないといわれている。(われわれの場合ほぼ並行すると考えていた)。第 11 回委員会において、お茶の水女子大立花教授は「洗浄機構に関する考察」という講演で、同氏の実験から、われわれの試験法では大体においてカーボンの除去程度と油脂質の除去程度とは並行に近い関係にあることを示した。

Bacon と Smith¹⁷⁾ は、有色物質の量と直線関係にある Kubelka と Munk¹⁸⁾ の式を適用し、

$$K/C = (1-R)^2/2R \quad (4)$$

K : 吸収係数 C : 光拡散係数

R : 単光を用いて測定した反射率
からつぎのように汚垢除去率を求めている。

$$D = \frac{[K/C]_w - [K/C]_s}{[K/C]_o - [K/C]_s} \times 100 \quad (5)$$

D : 汚垢除去率 %

w, s, o は (1) の場合と同じ

Bacon は汚染布の汚染材料としてランブブラックを用いているから、分光光度計で測定する場合単光でなくともよいとして一般可視光線を使用している。われわれの標準汚染布を用いるとき ($R_o \approx 80$, $R_s \approx 30$),

$$(1) \text{ 式から } \eta = \frac{R_x - R_s}{R_o - R_s} \times 100 = 2 R_x - 60$$

$$(5) \text{ 式から } D = \frac{[K/C]_w - [K/C]_s}{[K/C]_o - [K/C]_s} \times 100 \\ = 2 \left[\left(R_x + \frac{1}{R_x} \right) - 30.03 \right] \\ \approx 2 R_x - 60$$

となりほとんど完全に一致する。

したがって洗浄効率値はわれわれの条件で実験するならば、(1), (3), (5) 式のいずれを使用しても差支えなく、また比較値ならば R_w を用いてもよいと考える。

5.2 反射率測定条件および測定布の湿気の影響

洗浄力の絶対値（洗浄効率、および R_w を意味する）や実験誤差は各機関によってかなり違いがある。この違いを狭い巾のなかにおさめることを検討するため、測定機種の影響、布の湿気の影響、反射率測定条件の影響を第 5 回合同実験で調査した。その結果¹⁹⁾の一部を表-2 表-3、図-3、に示した。

平均値と誤差から見て測定方法、測定条件に異状がなければ、ホトボルトメーターと日立新作光度計以外の測定器は誤差の原因*を調べ、正確さと精度を向上させない限り使用するのには控えた方がよい。

測定用台紙の黒白の程度は汚染布程度の反射率にはほとんど影響がないが*、白布に対してはきわめて大きい影響がある。したがって洗浄布同程度の反射率の場合にも相当の影響が予想されるから、台紙条件ははつきり定

図-4 白鉄板の反射率測定

* 図-3 も参考となるであろう

* 委員会資料第 12 号参照

表-2 分散分析

要 因	SS	DF	MS	F	
機 関 G	560.1	9	62.2	6.2	** 機関により測定値が異なる 経日変化は認められない $\sigma_1^2 + 30(\sigma^2_{G \times C} + \sigma^2_e)$
経日(汚染布) C	16.6	2	8.3	—	
$C \times G$ (E_2)	180.4	18	10.0	—	
(E_{2p})	(197.0)	(20)	(9.9)	1.83	
試 料 A	205,755.1	1	—	—	** 白布と汚染布では機関の傾向が異なるものがある
$G \times A$	441.0	9	49.0	8.3	
$C \times A$	2.9	2	1.5	—	
保 存 条 件 B	48.0	2	24.0	4.4	
$G \times B$	460.5	18	25.6	4.7	* 濃硫酸デシケーター保存の場合やや白い
$A \times B$	13.4	2	6.7	1.2	** G_9 の保存条件の影響が他と異なる
台 紙 条 件 D	4,074.8	2	2,037.4	377	** 台紙の条件の影響が大きい
$G \times D$	1,301.3	18	72.3	13.4	** 機関により台紙の影響の大きさ異なる
$A \times D$	4,021.4	2	2,010.7	372	** 白布の場合台紙の影響が大きい
E_1	1,482.2	274	5.41	—	$\hat{\sigma}_1 = 2.3$
(E_{1p})	(1,498.5)	(278)	(5.39)	—	
計	218,357.7				表裏2回ずつ計4回測定の平均値に対するもの

表-3 各機関の誤差の参考推定値機関は測定機と一部交絡，また布のパラツキを含む

測機 関定名	測 定 機	白布1枚当り $\hat{\sigma}$		汚染布1枚当り $\hat{\sigma}$	
		平行測定	日を変えた測定	平行測定	日を変えた測定
G_1	ホトボルトメーター	0.4	0.7	1.2	1.2*
G_2	"	0.4	1.1	1.2	1.9
G_3	"	0.4	0.6	0.9	0.9*
G_4	"	0.4	1.5	0.8	0.8
G_5	"	0.3	1.4	1.1	1.1*
G_6	B 社 分 光 光 度 計	1.1	3.3	0.9	2.1
G_7	光 電 色 沢 計	0.5	1.4	0.5	1.6
G_8	A 社 万 能 光 度 計	0.1	0.1	0.2	1.2
G_9	B 社 "	1.6	14.5	2.2	5.5
G_{10}	日 立 新 作 光 度 計	0.7	0.8	1.1	2.4

* は平行測定より小さく出たが平行測定に合せた

めなければならない。(またこの実験程度の測定操作管理が常に望ましい)。測定布の湿気，経日の影響は調査範囲内ではほとんどないと考えられるが実験期間が乾燥期に当たっていた関係もあり，従来どおりの保存法をとることが望ましい。

6. 実際洗たくの効果と洗浄力試験法による結果との並行性

Sanders ら²⁰⁾はランドロメーター式試験では駄目であるが，振動式かくはん機を使用する新らしい試験機であると実際の洗たく結果とよく一致することを報告している。しかしわれわれの場合とは汚染布作成条件が異なる

ている。またタオル試験は長いタオルではあるが洗浄剤当り1回(8回連続洗たく)の実施で順位を決めており，洗浄試験は洗浄剤当り2回(4枚×2回の汚染布)の実施で順位を決めている，筆者の計算によると実験誤差が大きく($\sigma=8.3$)，洗浄剤間には有意差は見出せない。洗たくの場合もこれを繰り返すならば，おそらく誤差は相当大きいであろうから再現性の点を考慮すると結論をどの程度信頼してよいかわからない。Harris²¹⁾は条件を調整すれば家庭用洗たく機による結果とよく一致させることができる旨を示している。宇田川²²⁾はハンカチとわれわれの標準汚染布を用い3種の洗浄剤で洗い，その結果の並行性を認めている。難波，林，淵沢ら²³⁾は人工汚染布を用いランドロメーターと電気洗たく機を比較し両者の並行性を認め*，前者の試験法が相当実用性に富むことを示唆している。

われわれは洗たく結果との並行性の問題に関し，まず第3回合同実験で他の問題とあわせて予備的に検討したが，一部の機関では並行性を認め一部の機関では並行性が認められなかった。この不一致の原因は汚染布をある程度規格化した，細部については規定せず各機関の製作にまかせたため，汚染布の均一性を欠き洗浄剤の選択性を生じたこと，すすぎ条件の相異などが考えられたが判然とするには至らなかった。しかしこの実験によつてすでに述べたように，反射率測定による洗浄効果の判定方法は肉眼判定とよく並行することがわかった。

第3回合同実験の経験に基づいて3種の洗浄剤に対す

* 電気洗たく機の誤差は大きいので，信頼できる結論を得るには人工汚染布を用いる場合でもランドロメーターに数倍する枚数と回数が必要となる。

る各機関の評価が、洗たくの場合と洗浄試験の場合で果して並行するか否かを、つぎの諸点に特に注意して第 4 回合同実験を行った。

(1) 汚染布は連続式汚染方式を採用しているお茶の水女子大学と日本油脂 K K 作成の 2 種を使用する。

(2) 試料洗浄剤のサンプリングからくるカタヨリを避けるため、1 回に作る洗浄剤水溶液を数 l 以上とする。

(3) アトラス社製ランドロメーターを用いる場合は液量を 100 cc、球の質をゴム、個数を 20 とし他の試験機の場合もこれに準ずる。

(4) すすぎ条件は洗浄剤水溶液の代りに水道水を用い 10 min すすぎ、さらに水を新たにし 10 min すすぎ。その他の条件は洗浄と同様に規定する。

(5) 反射率測定に際しては反射率が測定布とほぼ同程度の布を 1 枚台紙として使うかまたは測定布を 2 つ折りにして測定する。

洗たくについては

(1) 任意の手洗い式洗たくとするが 3 種の洗浄剤について必ず公平な洗い方とする。

(2) 生活環境、体質、性格、性別、年齢などの似た 3 人を 1 組として必要組数を選び、モメン白布（ハンカチ、シャツ、枕カバーなど）を渡し使用に供して汚布を作る。

(3) 汚布の洗浄剤に対する割り当てはヨゴレが公平になるよう実験ごとに特に配慮する。

以上の条件以外は第 3 回合同実験に準ずる計画とした*。得られた実験結果の一部を表-4、表-5 に示す。

表-4 分散分析（まず R を母数模型とし）

要 因	SS	DF	MS	
試験と洗たくの方法別				
機 関 D	0	1	0	} 絶対値を問題にしていないから機関ごとにその平均値に近い値を引いて計算している
G	54	6	9	
$D \times G$	76	6	13	
実 験 日 R	787	2	394	** $R_1 \leq R_2 \sim R_3$ 実験日の環境条件とヨゴレの違いが交絡しているがおそらくヨゴレの違いの影響であろう
$D \times R$	967	2	484	** 洗たくと試験では繰り返ししの傾向異なる（上段注意参照） 各機関とも繰り返ししの傾向は同様である $\sigma_1^2 + 6(\sigma_2^2 + \sigma^2 D \times G \times R)$
$G \times R$	1,868	12	156	
$E_2(D \times G \times R)$	2,464	12	205	
$(E_2)_p$	4,462	37	121	$\hat{\sigma}_2^2 = 11$
洗 剤 A	2,633	2	1,317	** $A_1 \leq A_3 \sim A_2$
$A \times D$	209	2	105	方法により洗浄剤の効果が異なるとはいえない
$A \times G$	2,640	12	237	** 機関により洗浄剤の効果は多少異なる
$A \times R$	373	4	93	繰り返ししにより洗浄剤の効果が異なるとはいえない
E_1	5,559	64	87	$\hat{\sigma}_1 = 9.3$ （ただし洗浄効率として）
計	17,620	125		

表-5 回帰分散分析

手洗い試験と洗浄試験との関係（各 6 枚の平均）

要 因	SS	DS	MS
回 帰 に よ る	10,450	1	10,450
回 帰 か ら	12,190	18	677
級 間	22,640	19	
級 内	2,758	4	690

洗たく実験と洗浄試験では分散が異なるのでこの分散分析は正しくはないが、傾向を知る参考とはなるであろう。この分散分析表からわかるように手洗い洗たく（使用者の肩から考えてヨゴレの成分はある程度限定されているが）と洗浄試験とで洗浄剤に対する判定が平均的に

よく並行している。そして表-5 から両判定の関係は直線的と見なして差支えないと考えられる。

図-5 手洗い洗たくと洗浄試験との関係

* 詳細については日本油化学協会洗浄力試験法委員会実験報告書参照

7. 再現性と検出感度

この試験法の検出感度を考えると、共通試料洗浄剤による洗浄布の反射率の差は大きいものでおおよそ 5 程度（数枚以上の平均）である。試料抽出の条件と経験からモメン用一般洗浄剤の洗浄力の差は、大体このくらいか、これよりやや小さいのが普通であろうと考えられる。したがって平行試験の誤差が $\hat{\sigma}=2.5$ 、日を変えた試験の誤差が $\hat{\sigma}'=3.0$ くらいであるから*現段階としてわれわれの試験法は満足すべき感度であると考ええる。

表-6 に実験誤差を示した。

表-6 実験誤差（洗浄布の反射率 R_w ）

合同実験回数	第3回	第4回	第7回
参加機関数	5	9	13
実験日の繰り返し数	4	3	3
機関内の実験誤差 σ	2.5	2.8	2.5
日を変えた機関内の実験誤差 $\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$	3.0	3.1	3.1

手洗い洗たくの場合は、すでに述べたように洗たく条件としてはかなり自由としたが、污垢についてはできるだけ洗浄剤に公平になるように注意を払って実験したが

表-7 実験誤差（洗浄布の反射率 R_w ）

試験機	反射率測定機	機関名	合同実験回数			
			4	6	7	
島 津	S 社光電分光光度計	1	2.8	2.3	2.8	(2.8)
	H 社 "	2	3.6	0.3	0.9	(1.7)
	"	3		5.3	2.5	(3.4)
昭和機械	H 社光電反射率計	4		5.1	2.4	(2.6)
	H 社光電分光光度計	5		1.9	3.0	(3.0)
	A 社光電反射率計	6	3.6			
	"	7	6.0	4.6	2.2	(4.0)
	"	8	2.0	3.9	1.3	(2.1)
	"	9		2.3		
東洋精機	H 社万能光度計	10	1.2	2.5	2.0	(3.4)
	A 社光電反射率	9		2.2		
	H 社光電分光光度計	14			5.0	(6.0)
内外機械	A 社光電反射率計	9		1.9		
	"	11		6.1		
	"	12		2.9	3.3	(3.6)
自 社 製	"	13	2.8	2.1	2.9	(3.5)
アトラス	"	11	1.7	2.4	1.7	(2.5)
	"	9	1.6	2.4	2.2	(2.3)

() 内数字は日を変えた実験誤差

* 表-6、表-7 参照

平行実験誤差はきわめて大きく、污垢の程度を層別しても約 9、層別しない場合は約 14 くらい以上にもなるであろう。一般にはさらに大きいことが予想されるので、われわれの洗浄試験に比べたら大変精度が悪く、手洗い洗たくで試験を行う場合は汚布を集めるだけでも複雑であり、しかも数多く実験しないと洗浄剤の適正な評価を行うことは困難である。また汚染布を用いる手洗い洗たく、汚染布を用いる電気洗たく機試験によつても、実際の洗たくほどではないが誤差の大きいことは既に述べたとおりである*。

表-7 に試験機別（反射率測定器 その他の一般誤差も含む）実験誤差を示す。

第7回合同実験では各機関の $\hat{\sigma}$ がかなりよく一致して来ているが、特に大きな誤差を示している機関はさらに操作条件その他を検討し安定化を計るべきであろう。再現精度も平均的には満足すべき値であると考ええる。

8. 洗浄力値のカタヨリ

洗浄力試験法は今まで述べてきたように実際に洗たく結果との並行性、再現精度、検出感度、経済性などに関し平均的には一応満足すべき結果を得ているのであるが、試験で得られる洗浄力の値（洗浄布の反射率および洗浄効率として）は同一メーカーの同一種の試験機を使用してすら大きく異なっている。この点について第5回合同実験以来検討を続けているのであるが、未だ満足すべき結果を得るに至っていない。

8.1 反射率測定のカタヨリの影響

上記の著しい洗浄力値の違いに反射率測定がどの程度影響しているかを調べるため、容易に実行できる一つの手段を用い第5回合同実験を実施した。その結果の一部（誤差）は既に述べてあるのでこれを省略し、同等物を測定した値を表-8 に示す。

この値の違いは白布の場合かなり大きいので洗浄布程度の白さに対しても相当大きいと思われる。しかし洗浄力の値の違いはさらに一段と大きい。

8.2 標準汚染布のカタヨリの影響

汚染布の反射率は汚染条件によつて変わるの、同一条件で試験しても汚染布の異なる場合果して同一の洗浄効率が得られるかどうか不明であるともいわれている¹⁵⁾。この点に関しわれわれの第4回合同実験では明らかに差が出ている。また同一汚染条件による同一規格の反射率を有する汚染布でもその小さな反射率の違いが洗浄力に影響し、ヨゴレの多いほど洗浄力が小さく出る。この傾向は汚染布の場合のみでなく、污垢の成分の似てい

* 文献 23)、6 節参照

表-8 同等物の反射率測定値 () 内数字はお茶の水女子大学測定標準値

機 関 名	G_1	G_1	G_3	G_4	G_5	G_6	G_7	G_8	G_9	G_{10}
測 定 器	A 社光電反射率計				S 社スペ クトロメ ーター	M 社光電 色沢光度 計	H 社万能 光度計	S 社万能 光度計	H 社光電 反射率計	
白 鉄 板	77.1 (78.8)	78.6 (78.0)	77.5 (78.2)	80.6 (78.5)	77.8 (78.6)	86.3 (78.6)	73.7 (78.6)	81.0 (78.3)	98.7 (77.7)	78.2 (78.0)
白 布	78.9	77.8	81.3	80.9	80.3	76.9	75.4	80.6	80.3	17.2
汚 染 布	30.7	31.3	30.3	31.6	34.4	31.3	30.8	30.6	30.2	29.4

図-6 人工汚染布の反射率と洗浄効率の関係
(布 6 枚の平均値について) 図-7 汚布のヨゴレと洗たく効率の関係
(布 6 枚の平均値について)

表-9 人工汚染布の反射率と洗浄効率の関係

要 因	SS	DF	MS
回 帰 に 基 づ く	1,101	1	1,101 *
回 帰 か ら	571	6	95
級 間	1,672	7	
級 内	530	4	133

(6 枚の布の平均値についての計算)

表-10 汚染布のヨゴレと洗たく効率の関係

要 因	SS	DF	MS
回 帰 に 基 づ く	268	1	268 **
回 帰 か ら	470	10	47
級 間	738	11	
級 内	236	9	25

(6 枚の布の平均値についての計算)

る場合は実際のヨゴレについても同様である。この関係を 図-6, 図-7 に示す。

ヨゴレと洗浄効率との関係は表-9, 表-10 でわかるようにはほぼ直線関係と見なしうる。

Hensley ら²⁵⁾は放射性炭素を塗布した汚染布を用い、トレーサー法で検討した結果、洗浄前の汚染布のヨゴレの程度が相当異なつていても污垢除去率にはほとんど影響していないことを示しているが、実際洗たくとの関係は未だ検討していない。

われわれの場合この点不利であるが*, 汚染布をランダマイズして使用しているから平均的にこの影響は消え

表-11

	G_1				G_2			
	B_1		B_2		B_1		B_2	
	N_1	N_2	N_1	N_2	N_1	N_2	N_1	N_2
A_1	71.0	72.2	70.0	81.6	64.6	61.0	61.6	77.6
	70.2	72.0	73.0	77.0	66.8	68.2	68.2	75.6
	73.0	70.4	72.8	80.6	67.8	62.8	66.8	78.8
A_2	67.0	68.6	61.4	70.6	48.6	54.2	54.0	62.6
	65.6	67.2	66.8	75.6	55.8	54.8	57.2	65.8
	68.6	66.0	66.6	73.8	56.6	56.2	54.6	66.8

分散分析表

要因	SS	DF	ML	F	
機関 G	79,057	1	—	142	** $G_1 \gg G_2$
洗剤 A	82,337	1	—	148	** $A_1 \gg A_2$
球質 B	25,209	1	—	95.5	** $B_2 \gg B_1$
球数 N	25,762	1	—	46.4	** $N_2 \gg N_1$
$B \times N$	27,647	1	—	49.7	** $B_2 N_2$ は特に大
$G \times A$	9,295	1	—	16.7	** $C_2 N_2$ は特に小
$G \times B$	2,407	1	—	4.3	* 球質の影響は機関により多少異なる
$G \times N$	299	1	—	—	
$A \times B$	615	1	—	—	
$N \times A$	107	1	—	—	
E	20,625	37	557		日を変えた実験誤差 $\hat{\sigma} = 2.4$
計	273,362	47			

* 実験ごとに標準汚染布の反射率を測定し、層別するなどして使えばよいが試験が繁雑となる。

表-12 第 6 回 合 同 実 験 性 能

試 験 機	機 関 G	A ₁				A ₂				洗 浄 試 験 機 特 性 値					洗 浄 液				
		B ₁ N ₁ B ₁ N ₂ B ₂ N ₁ B ₂ N ₂				B ₁ N ₂ B ₁ N ₂ B ₁ N ₂ B ₁ N ₂				回転 半径	ゴ ム 球		銅 球	ビンの 容量cc	回転数 rpm	pH 0.25% sol			
											φ _{mm}	g				φ _{mm}	g	A ₁	A ₂
島 津	1	50.1	54.9	60.0	64.5	42.8	47.5	53.8	62.7	200	9.5	0.8	6.35	0.9	530-560	43	6.5	6.6	5.5
	2	55.5	53.7	67.2	55.1	43.7	48.6	57.8	59.7	210	10	0.77	6.00	0.89	552	42	6.95	6.7	6.02
	3	59.3	63.4	59.7	63.0	55.1	57.3	57.5	64.5	200	9.5	1.56	6.35	1.05	567	42	6.15	6.05	7.20
昭 和 機 械	4	33.5	39.9	34.7	44.9	32.9	34.9	35.0	47.8	52	10	1.07	6.3	1.38	480	42	6.92	6.5	—
	5	39.3	41.0	25.7	30.1	30.1	34.0	27.5	32.9	48	10.3	1.08	6.35	1.43	465	42	7.2	7.3	6.8
	6	50.3	37.9	41.9	48.1	48.6	57.1	49.3	47.1	51	9.3	1.42	6.35	1.04	441	42	—	—	—
	7	51.3	52.3	48.4	43.4	44.7	45.6	51.3	47.0	48-49	9	1.3	5.2	1.1	465	42	7.45	7.1	6.75
	8	49.9	57.5	57.3	56.7	42.1	53.3	41.3	60.3	49	10	1.4	6.35	1.07	440-465	42	—	—	—
	9	40.7	44.8	42.9	70.1	40.3	45.0	40.9	59.8	57	9.5	1.38	6.35	1.03	440	42	7.0	6.92	6.33
東 洋 精 機	10	51.4	49.1	54.5	52.8	48.6	44.6	52.4	58.3	55.7	9.5	0.56	6.35	1.04	475	42	6.5	6.2	6.0
	9	44.9	53.1	57.8	63.2	40.3	43.3	46.1	51.8	52	”	1.38	”	1.02	470	42	7.0	6.92	6.33
内 外 機 械	9	49.0	53.7	62.2	70.7	46.0	50.3	57.8	61.5	52	”	1.00	”	”	480	42	”	”	”
	11	41.3	50.1	42.3	47.2	33.5	34.2	36.7	40.6	約 50	”	1.43	”	1.03	450	37	7.21	7.2	6.6
	12	34.9	41.5	35.7	38.7	28.9	35.1	28.7	32.9	52	”	1.38	”	1.02	500	39	—	—	6.2
自 社	13	48.0	53.1	51.9	55.3	47.3	43.5	48.7	49.1	”	1.01	”	”	”	800	21	6.67	5.95	6.46
ア ト ラ ス	11	54.1	54.5	51.3	64.1	41.5	43.7	40.0	45.8	61	”	1.43	”	1.03	450	42	7.21	7.2	6.6
	9	59.1	60.1	57.8	67.2	45.5	49.5	48.7	54.5	61	”	1.38	”	1.02	450	42	7.0	6.92	6.33
	11	66.4	64.0	65.5	77.3	53.7	55.1	55.3	65.0	51	”	1.43	”	1.03	450	42			
	9	71.4	71.5	71.9	79.7	67.1	67.3	64.9	73.3	61	”	1.38	”	1.02	450	42			
A: 洗 浄 剤 B: 球 種 数 N: 球 数		B ₁ : ゴ ム 球 N ₁ : 10 個			B ₂ : 銅 球 N ₂ : 20 個			その他の条件 3.1 参照			(各組ごとの再測定値の使用布 3 枚の平均値)								

ておりカタヨリの原因とはならない。

8.3 洗浄試験機の影響

ランドロメーターの一定の洗浄試験機を用いても、洗浄に寄与する機械的エネルギーは軸の回転数の自乗、回転半径、ビン中の鋼球の質量に比例し^{17), 24)}、洗浄効果に有効に寄与するエネルギーは球の質、形状、大きさ、汚染布の大きさ^{17), 24)}、布の質²⁴⁾の影響があると述べられているが、このほかビンの形状、大きさ、質、ビン中の液量、アワ量などの影響も衝突す際の弾性などから当然予想される。

このうち、回転数、球の質、数、液量、アワ量などについて実験し関数的関係は確認していないが、アワ量の影響を除き大体この傾向にあることが認められる*。

アワ量の影響は他の条件にもよるが、洗浄剤、ビンの形状、大きさ、液量によつて悪い結果が得られる場合もある。

実験結果の 1 例として第 6 回合同実験企画資料とした予備実験結果を 表-11 に示す。

これは洗浄試験機、反射率測定器は同一メーカーのも

のを使用、試験条件は細部に至るまでよく打合せて 2 機関で実施した結果であるが洗浄力の値は大きく開いている。

この原因を調べたところ、調査できる範囲内では両者の試験機の回転半径がわずかに異なるだけで、 G_2 の方が 1 cm ほど短い（洗浄効率も小さく出ている）。したがつて絶対値の違ひは回転半径の違いによるらしいと判断し、本試験として多数機関の参加を求め、同一メーカーの機種ごとに細部の条件を協定統一し、第 6 回合同実験を実施して洗浄力値がどのくらい開らくか、またバラツキはどのくらいになるかを調査した。

結果の概要を 表-12 に示す。

同一メーカーの試験機でも、また与えるエネルギー差がないと思われる場合でも、得られる洗浄力値は大きく開いている。しかし洗浄力を標準洗浄剤を用い指数化するかまたは差を使うと、機器固有の「くせ」をかなり消せるように思われる。この点に着目し比較因子を最小限度にとどめ同一条件下の繰り返しを増して第 7 回合同実験を実施した。結果の一部を 表-13 に示す。

表-13

実験機関	試験機	用水の pH	6 枚の平均反射率														
			A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$\frac{A_1}{A_0}$	$\frac{A_2}{A_0}$	$\frac{A_3}{A_0}$	$\frac{A_4}{A_0}$	平均	$\frac{A_1}{A_0}$	$\frac{A_2}{A_0}$	$\frac{A_3}{A_0}$	$\frac{A_4}{A_0}$	平均
1	島 津	5.6	43.2	51.7	58.9	54.9	50.7	119	136	127	117	125	8.5	15.7	11.7	7.5	10.9
2		6.2	50.0	60.0	59.3	59.0	61.7	120	118	118	123	120	9.9	9.1	8.9	11.5	9.9
3		6.3	53.5	64.2	67.7	63.5	68.2	120	127	119	128	123	10.7	14.2	10.0	14.7	12.4
4	昭和機械	7.2	45.0	51.0	51.7	48.1	46.8	113	115	107	104	110	6.0	6.7	7.1	1.8	4.4
5		5.4	44.3	50.0	50.9	49.8	47.5	113	115	112	107	112	5.6	6.7	5.4	3.1	5.2
6		6.2	43.6	53.6	50.7	52.5	50.6	124	116	120	116	119	10.0	6.9	8.7	7.0	8.2
7		5.7	48.7	53.8	53.1	52.4	52.6	111	109	108	108	109	5.1	4.3	3.7	3.9	4.3
8	アトラス	6.1	45.1	54.2	58.8	54.2	50.7	120	130	120	112	121	9.1	13.7	9.1	5.6	9.4
9		6.3	51.8	62.1	63.6	61.4	59.1	120	123	119	114	119	10.3	11.8	9.2	9.3	9.6
10	東洋精機	7.6	39.8	53.4	54.5	52.8	52.1	134	137	133	133	134	13.7	14.7	13.0	12.3	13.4
11		6.0	52.4	66.4	68.0	64.0	66.9	127	130	122	128	127	14.0	15.6	11.6	14.5	13.9
12	自 社	6.2	37.0	47.5	46.6	51.0	49.0	128	126	138	132	131	10.5	9.6	14.0	12.0	11.5
13	内外機械	5.8	42.9	48.1	50.1	47.0	52.8	112	117	110	123	115	5.2	7.2	4.1	9.9	6.6

数値はかなり近づくけれど満足するにはほど遠い。

ただこのうち、アトラス社のランドロメーターは、比を用いても差を用いてもかなりよく一致する結果を得ている。したがつて洗浄力値の標準化も不可能とは限らない。さらに実験値の安定化を計つて第 8 回合同実験によりこれらの問題を検討していく予定である。

9. あとがき

* 10) および委員会資料第 13 号参照

洗浄力試験で得られる結果は相当よく管理している実験でも大きな誤差を伴っているのが普通である。比較的少数の実験からこのような値を基にして、しかも客観性のある結論を得るには、現在のところ、推計学的手法を用いるのが最もよい方法であろうと思われる。この推計学的手法を採用するためには少なくともその要求する条件を近似的に満足させる条件下の実験を行う必要がある。われわれが第 2 回合同実験以来推計学の実験計画法を用いて実験を重ねているのはこのためである。

紙数の関係からわれわれの実験のデータはほとんど掲げることができなかつたのは遺憾である。

要するに今までの実験から、多少の問題は残っているが洗浄力の絶対値の問題を除くと大体において、実用して満足できる試験法を得ている。その大要は 3 節に示したとおりである。

さらに残る問題も最初の方針にしたがつて標準化まで研究を進めて行く予定である。

(昭和 32 年 10 月日受理)

文 献

- 1) 難波, 林, 淵沢, 本誌, **4**, 238 (1955)
林, 山本, 淵沢, 難波, 本誌, **6**, 203 (1957),
6, 213 (1957)
- 2) 児玉, 村上, 本誌, **2**, 1, 75 (1953)
- 3) 武井, 難波, 林, 本協会関西支部油脂討論会(1952)
- 4) J.C. Haris, "Detergency evaluation and testing"
- 5) E.T. Williams, "Wetting and detergency" 2nd Ed. (1939)
- 6) L.H. Flette, *Soap*, **22**, 46 (1946)
- 7) L.H. Flette, *Chem. Eng. News*, **26**, 1368 (1948)
- 8) A.B. Hersberger *ibid.*, **27**, 1646 (1949)
- 9) 矢部, 西村, 本誌, **2**, 25 (1953)
- 0) 本協会, 洗浄力 試験法委員会, 第 1~4 回合同実験報告書, 81~6
- 11) F.D. Rhodes, S.W. Brainard, *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 60 (1929)
- 12) W.P. Utermohler, E.L. Wallence, *Textile Research J.*, **17**, 670 (1947)
- 13) V.B. Holland, *Am. Dyestuff. Rept.*, **32**, 534 (1943)
- 14) G., Heron, *Tex. Mfr.*, **71**, 253 (1945)
- 15) J.M. Lambert, H.L. Sanders, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1388 (1950)
- 16) 10) の p. 295, p. 405
- 17) O.C. Bacon, J.E. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2361, (1950)
- 18) P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Physik*, **12**, 593 (1931)
- 19) 委員会資料第 10 号 第 5 回合同実験指針
" 11 号 " 報告書
" 12 号 " 総合解析
- 20) H.L. Sanders, J.M. Lambert, *J.Am.Oil Chemists' Soc.*, **27**, 153 (1950)
- 21) J.C. Harris, *ibid.* **27**, 564, (1950)
- 22) 10) の p. 398
- 23) 難波, 林, 淵沢, 本誌, **4**, 304 (1955)
- 24) 武井, 難波, 林, 本誌, **4**, 128 (199)
- 25) J.W. Hensley, M.G. Kramer, R.D. Ring, H.R. Suter, *J.Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 138 (1955)

日本における界面活性剤工業の情勢

千 葉 常 治*

Tsuneharu CHIBA

わが国における界面活性剤の歴史

日本における界面活性剤の工業的生産は明治 30 年(1900)頃から始まりすでに 50 年の歴史を重ねてきた。当初は繊維工業との関連性が最も深かつたのであるが、技術的にはすこぶる幼稚なものであつた。その後業界の非常な努力によつて逐次発展を見せてきたものの、なお高性能の界面活性剤はドイツ、スイスなどからの輸入に仰がねばならなかつた。

わが国における最初の界面活性剤としてはセツケン別として硫酸化油系統のものが唯一のものと見てもいい程度である。昭和 8,9 年(1933~1934)頃マッコウ鯨油からの高級アルコール採取が工業化されるとともにその高級アルコールを原料とする応用製品として洗浄、乳化油などが研究生産され、ときを同じくしてヤシ油、パーム核油などの高圧還元による高級アルコールおよびその応用製品としての合成洗浄が生産されるようになった。これらはいずれも近年やかましく取上げられているソー

プレスソーブ(合成洗剤)の先駆である。

この高級アルコール出現時代がわが国界面活性剤躍進の第一期と見られるのであつて、これら高級アルコール諸製品にしてもその生産までには一方ならぬ苦心があつたと同時に、それら製品の需要開拓にはさらにより以上の苦労と努力が続けられ、逐次その成果が挙げられて現在に及んだものである。しかもマッコウアルコールにしても還元アルコールにしても当初はその程度の応用に止まつていたのであるが現在では高級アルコール自体が、たとえば陽イオン活性剤、非イオン活性剤、合成樹脂用可塑剤、医薬、化粧品その他いろいろな方面にその原料としての価値を高めている。需要開拓といつても一般家庭用品と異なつてこれらの製品は生産資材として技術面が重点となるから、その成果は一朝にして挙げられるものではない。したがつて今日の発展の陰には非常な苦心と努力がその基礎となつていることを忘れてはならない。

このような発展経過をたどつてきたものの、欧州諸国にはなお及ばぬものが多かつた矢先、第二次世界戦争

* 日本油剤工業会(東京都中央区日本橋江戸橋 3 の 3)